

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196185

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

(21)Application number : 2000-006815

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.01.2000

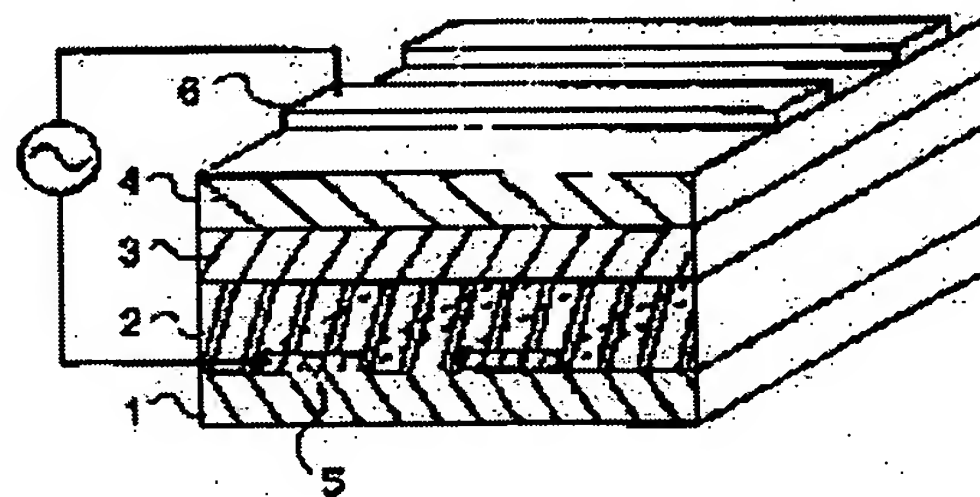
(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO

(54) DIELECTRIC THICK FILM FOR INORGANIC EL AND INORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a dielectric thick film for an inorganic EL which can grow into a large area at low cost without using expensive substrates such as quartz, and further has a high reactivity not containing detrimental lead, and to provide an inorganic EL element.

SOLUTION: The dielectric thick film for an inorganic EL formed on the substrate, comprises a dielectric material which has two or more phase change points between room temperature and thick-film formation temperature. An inorganic EL element using this film is also provided.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A dielectric thick film for inorganic EL whose materials of said dielectric thick film it is the dielectric thick film for inorganic [ EL ] formed on a substrate, and are the dielectric materials which have two or more phase transition points between room temperature - thick-film formation temperature.

[Claim 2] A dielectric thick film for inorganic EL of claim 1 whose temperature gradient of said phase transition points is at least 10 degrees C or more.

[Claim 3] A dielectric thick film for inorganic EL of claims 1 or 2 which they are while temperature of one phase transition point is 200-700 degrees C among said phase transition points.

[Claim 4] claims 1-3 -- an inorganic EL element which has one of dielectric thick films for inorganic EL.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the dielectric thick film for inorganic EL which can be functioned as a light emitting device which does not have dielectric breakdown etc. and was stabilized, and an inorganic EL element, when the thick film dielectrics especially formed on the substrate have neither a crack nor exfoliation and use as an EL element about the dielectric thick film for inorganic EL.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the thin film EL element is briskly studied as small or a large-sized lightweight flat display. The monochrome thin film EL display using the fluorescent substance thin film which consists of manganese addition zinc sulfide of yellow orange luminescence is already put in practical use with the double insulation mold structure using the insulating layers 2 and 4 of a thin film as shown in drawing 3. In drawing 3, the lower electrode 5 of a predetermined pattern is formed on the substrate 1, and the 1st insulating layer 2 is formed on this lower electrode 5. Moreover, on this 1st insulating layer 2, while sequential formation of a luminous layer 3 and the 2nd insulating layer 4 is carried out, the up electrode 6 is formed by the predetermined pattern so that said lower electrode 5 and matrix circuit may be constituted on the 2nd insulating layer 4.

[0003] Furthermore, colorization is indispensable in order to correspond to the object for personal computers, the object for TV, and other displays as a display. Although the thin film EL display using a sulfide fluorescent substance thin film is excellent in reliability and a resistance to environment, since the property of the fluorescent substance for EL which emits light to red and the green and blue three primary colors now is not enough, it is made unsuitable for colors. As SrS:Ce for which the blue luminescence fluorescent substance used SrS for as a parent material, and used Ce as an emission center, ZnS:Tm, and a red luminescence fluorescent substance, ZnS:Tb, CaS:Ce, etc. are candidates as ZnS:Sm, CaS:Eu, and a green luminescence fluorescent substance, and research is continued.

[0004] The fluorescent substance thin film which emits light to such red and the green and blue three primary colors has a problem in luminescence brightness, effectiveness, and color purity, and has not resulted in utilization of current and a color EL panel.

[0005] There are a method of forming the sulfide fluorescent substance of the presentation which it is going to form at a high temperature of 600 degrees C or more, and a method of annealing at a high temperature of 600 degrees C or more as one of the high grade for solving these technical problems, and the manufacture methods of the sulfide fluorescent substance thin film of high quality.

[0006] However, when a sulfide fluorescent substance thin film is manufactured by such method, it is necessary to be the substrate which bears an elevated temperature as a substrate. Therefore, the blue sheet glass used by the liquid crystal display, PDP, etc. cannot be used. Then, the blue light emitting device is studied, using a quartz as a substrate. However, the quartz substrate is expensive and fits neither the use used by large areas, such as a display, nor a mass-production article.

[0007] Moreover, using a ceramic substrate is describing at JP,7-50197,A. if a thick film is furthermore

used for an insulating layer, it is describing that it is markedly alike and increase of stability, raise in brightness, and low-battery-ization can be attained from the usual thin film duplex discontinuous construction. In order to make light emit by EL duplex discontinuous construction using a thick-film insulating layer, it is necessary to use a material with a big dielectric constant. a thick film -- 10 micrometers from -- 50 micrometers It uses by 5000 times [ 100 to ] as many thickness as this from the insulator layer of a degree and a thin film. The EL element usually performed the alternating current drive of an about [ 200V ], and has obtained luminescence. Compared with a thin film insulating layer, it is the greatest merit that a thick-film insulating layer has the very high withstand voltage in the high voltage.

[0008] Here, screen-stencil, it is made to sinter at 900 degrees C using the paste of a niobic acid lead system, using an alumina substrate as a substrate, and how to obtain a thick film is examined.

[0009] Generally a lead system thick film tends to obtain a thick film possible [ low-temperature baking ] and precise. However, it is unrealizable, if reactivity with a substrate is high and the class of substrate and baking conditions are not chosen as details on the other hand. As a substrate, when an alumina is used, the material which contains Pb at about 900 degrees C reacts. In order to carry out eburnation, a hot sintering temperature is required, and in order for conflicting conditions [ say / low temperature / necessity ] to exist in order not to make it react with a substrate, and to suppress a reaction with the present condition and a substrate, a sufficiently hot sintering temperature cannot be used and density of a thick film cannot be raised.

[0010] since the about [ 100V ] high voltage is impressed to a thick-film insulating layer in EL of double discontinuous construction -- up [ of density ] -- \*\*\*\* -- in a thick film with the inadequate eburnation which is not required, the configuration of a lifting and an EL element becomes impossible about dielectric breakdown. Moreover, even if irregularity is made on the thick-film surface as the eburnation of a thick film is inadequate, and it grinds the surface, pore is exposed to a polished surface and irregularity is not avoided. Although an about 5000A fluorescent substance thin film is formed on a thick film, if irregularity is in a thick film, a fluorescent substance thin film will not be formed in homogeneity, but a fluorescent substance thin film will cause dielectric breakdown, and the configuration of an EL element will become impossible too.

[0011] When forming an insulator layer in an elevated temperature 600 degrees C or more on a substrate, in the thin film, it is pointed out that very big two-dimensional stress occurs in a film surface as stated to J.A.P.76(12), 45, 7833 (1994) and A.P.L.L59(20), and 11 and 2524 (1991). The main causes of stress generating are based on the difference in the physical properties of the substrate which is a substrate, and the material formed on it, especially a coefficient-of-thermal-expansion difference. Also in a thick film, it is completely the same, and as generally as  $8 \times 10^{-6}$ /degree C, to thick-film dielectric materials, since the coefficient of thermal expansion of the alumina which is a substrate is remarkably small, after thick-film forming in an elevated temperature, it is a cooling process to a room temperature, a tensile stress will remain into a thick film and the camber of the crack in a thick film, exfoliation, and a substrate will generate it.

[0012] As stated above, in the thick-film insulating layer for EL elements, it is required to raise the density of a thick film and to decrease the stress of a thick film.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without using expensive substrates, such as a quartz, the purpose of this invention is cheap and is offering the dielectric thick film for inorganic EL which can be formed and the inorganic EL element of a large area.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by one configuration of following the (1) - (4).

- (1) A dielectric thick film for inorganic EL whose materials of said dielectric thick film it is the dielectric thick film for inorganic [ EL ] formed on a substrate, and are the dielectric materials which have two or more phase transition points between room temperature - thick-film formation temperature.
- (2) A dielectric thick film for inorganic EL of the above (1) whose temperature gradient of said phase



transition points is at least 10 degrees C or more.

(3) The above (1) or (2) dielectric thick films for inorganic EL which it is while temperature of one phase transition point is 200-700 degrees C among said phase transition points.

(4) Above-mentioned (1) - (3) Inorganic EL element which has one of dielectric thick films for inorganic EL.

[0015]

[Function] The dielectric thick film for inorganic EL of this invention carries out sintering formation at an elevated temperature. In order to carry out thick-film sintering formation at an elevated temperature, the reaction of a substrate and a thick film must be made into the minimum. Furthermore, since heat shrink coefficients differ, a 2-dimensional tensile stress generates a substrate and a thick-film material in the field of a thick film in the process cooled from sintering formation temperature to a room temperature. This stress becomes larger as there is a temperature gradient. This stress also reaches GPa order and it becomes impossible to already maintain the thick film on a substrate. That is, a crack, exfoliation, and camber will arise. In order to perform sintering in an elevated temperature, and thick-film formation, a more intense crack, exfoliation, and camber arise. Therefore, in order to maintain the thick-film gestalt on a substrate, a reaction with a substrate must be prevented and a certain stress relaxation in a cooling process must be performed.

[0016] So, in this invention, phase transition or a certain material is used for from sintering formation temperature before a room temperature twice or more as a thick-film material. At a phase transition point, since the crystal system of a thick-film material changes, when stress is in the 2-dimensional side of a thick film at a phase transition point as for close, it crystal-transfers, and deforms so that it may be eased, and the stress in the temperature becomes zero mostly. Therefore, the residual stress when cooling to a room temperature with phase transition or a certain material twice or more can decrease sharply, and a crack, exfoliation, and generating of camber can be prevented from sintering formation temperature before a room temperature.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The operation gestalt of this invention is explained to details below. The dielectric thick film for inorganic EL of this invention is a dielectric thick film used for a double insulating-layer mold EL element, and the material which has phase transition twice or more in from sintering formation temperature before a room temperature is used for it. Thus, effective stress relaxation can be performed by having two or more phase transition points.

[0018] This dielectric thick film has at least the structure which formed the thick film with an electrode inside on the substrate, for example, drawing 1, and structure as shown in 2. Between each of a substrate, an electrode, and a thick film, interlayers, such as a layer for easing the layer for raising adhesion and stress and a layer which prevents a reaction, may be prepared. Moreover, the thick-film surface may be ground or may raise surface smoothness using a flattening layer.

[0019] drawing 1 and 2 show the structure of the inorganic EL element of this invention -- it is a cross-section perspective diagram a part. In drawing 1, the lower electrode 5 of a predetermined pattern is formed on the substrate 1, and the 1st insulating layer (dielectric layer) 2 of a thick film is formed on this lower electrode 5. Moreover, on this 1st insulating layer 2, while sequential formation of a luminous layer 3 and the 2nd insulating layer (dielectric layer) 4 is carried out, the up electrode 6 is formed by the predetermined pattern so that said lower electrode 5 and matrix circuit may be constituted on the 2nd insulating layer 4.

[0020] Drawing 2 is drawing having shown the example in which the lower electrode 5 in drawing 1 was formed into the 1st insulating layer. Other configurations are the same as that of drawing 1, give the same sign to the same component, and omit explanation. Whether it considers as the configuration of drawing 1 or it considers as the configuration of drawing 2 should just determine suitably according to the formation process of a configuration film, the property demanded.

[0021] A phase transition point is two or more places, and phase transition temperature is between the sintering temperature of a room temperature to a dielectric thick film, and while one of especially phase transition points is 200-700 degrees C, the material which is the midpoint of a room temperature and

sintering temperature most preferably is used for the dielectric thick film used as the 1st insulating layer. Here, the sintering temperature of a dielectric is usually about 800-1100 degrees C.

[0022] When it is while one of phase transition points is 200-700 degrees C, as for the temperature of other phase transition points, it is desirable that it is between room temperature -300 degrees C. When it has two phase transition points, as for the temperature gradient of two phase transition points, it is desirable that there are 10 degrees C or more among about 200-300 degrees C especially preferably. What is necessary is just to fulfill the conditions of the above [ at least two phase transition points ], when a phase transition point is three or more points.

[0023] Specifically, two or more kinds of mixture, the following oxide materials and the following materials, is suitable for the material phase transition temperature is [ material ] while being 200-700 degrees C especially, the sintering temperature of a room temperature - thick film dielectrics, and.

[0024] (A) Perovskite die materials :P Pb system perovskite compounds, such as bTiO<sub>3</sub>, rare-earth-elements content lead titanate, PZT (zircon lead titanate), and PLZT (zircon titanic-acid lanthanum lead), NaNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub>, CdZrO<sub>3</sub>, CdHfO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, Bi system perovskite compound, etc. The above simplicity, the perovskite type complex compound which contains three or more sorts of metallic elements further, compound, various layer-like perovskite compounds.

[0025] (B) Tungsten bronze die materials: Niobic acid lead, SBN (niobic acid strontium barium), PBN (niobic acid lead barium), PbNb 2O<sub>6</sub>, and PbTa 2O<sub>5</sub>, PbNb 4O<sub>11</sub>, Ba<sub>2</sub>KNb 5O<sub>15</sub>, and Ba<sub>2</sub>LiNb 5O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>AgNb 5O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>RbNb 5O<sub>15</sub>, and SrNb 2O<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>NaNb 5O<sub>15</sub>, Sr<sub>2</sub>LiNb 5O<sub>15</sub>, and Sr<sub>2</sub>KNb 5O<sub>15</sub>, Sr<sub>2</sub>RbNb 5O<sub>15</sub>, Ba<sub>3</sub>Nb 10O<sub>28</sub>, and Bi<sub>3</sub>Nd 17O<sub>47</sub>, K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb 5O<sub>15</sub> and K<sub>2</sub>RNb 5O<sub>15</sub> (it R:Y and La (s)) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, K<sub>2</sub>B iNb 5O<sub>15</sub>, Sr<sub>2</sub>TiNb 5O<sub>15</sub>, Ba<sub>2</sub>NaNb 5O<sub>15</sub>, and Ba<sub>2</sub>KNb 5O<sub>15</sub> etc. -- tungsten bronze mold oxide etc.

[0026] (C) YMnO<sub>3</sub> System material: Rare earth elements (Sc and Y are included), and Mn and O are included, and it is hexagonal system YMnO<sub>3</sub>. Oxide with structure etc. For example, YMnO<sub>3</sub>, HoMnO<sub>3</sub> grade.

[0027] These many have a phase transition point beyond a room temperature, and are ferroelectrics. Hereafter, these materials are explained.

[0028] (A) BaTiO<sub>3</sub> among perovskite die materials Generally Sr system perovskite compound etc. is a chemical formula ABO<sub>3</sub>. It is expressed. Here, A and B express a cation respectively. As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, La, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, and Nb.

[0029] Ratio A/B in such a perovskite mold compound is 0.8-1.3 preferably, and is 0.9-1.2 more preferably.

[0030] Since it becomes possible to be able to secure the insulation of a dielectric and to improve crystallinity by making A/B into such a range, a dielectric property or strong dielectric characteristics is improvable. On the other hand, less than by 0.8, if it becomes impossible to desire an improvement effect of crystallinity [ A/B ] and A/B surpasses 1.3, formation of a homogeneous thin film will become difficult.

[0031] Such A/B is realized by controlling membrane formation conditions. Moreover, ABO<sub>3</sub> The ratio of O which can be set is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on the perovskite material, it is ABO<sub>x</sub>. Setting, the value of x is usually 2.7 to about 3.3. In addition, A/B can be calculated from X-ray fluorescence analysis.

[0032] ABO<sub>3</sub> used by this invention As a perovskite compound of a mold A<sub>1</sub>+B<sub>5</sub>+O<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>+B<sub>4</sub>+O<sub>3</sub>, A<sub>3</sub>+B<sub>3</sub>+O<sub>3</sub>, and AX BO<sub>3</sub>, A (B'<sup>0.67</sup>B<sup>0.33</sup>)O<sub>3</sub> and A (B'<sup>0.33</sup>B<sup>0.67</sup>)O<sub>3</sub>, A (B<sup>0.5</sup>+3 B<sup>0.5</sup>+5)O<sub>3</sub> and A (B<sup>0.5</sup> 2+ B<sup>0.56</sup>+)O<sub>3</sub>, A (B<sup>0.51</sup>+B<sup>0.57</sup>+)O<sub>3</sub> and A<sub>3</sub>+(B<sup>0.52</sup>+B<sup>0.54</sup>+) O<sub>3</sub>, You may be any of A (B<sup>0.251</sup>+B<sup>0.755</sup>+)O<sub>3</sub>, A (B<sup>0.53</sup>+B<sup>0.54</sup>+)O<sub>2.75</sub>, and A(B<sup>0.52</sup>+B<sup>0.55</sup>+) O<sub>2.75</sub> grade.

[0033] Specifically, Pb system perovskite compounds, such as PZT and PLZT, NaNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, CdHfO<sub>3</sub>, CdZrO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, Bi system perovskite compounds, etc. are these solid solutions etc.

[0034] In addition, Above PZT is  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ . It is the solid solution of a system. Moreover, Above PLZT is the compound with which La was doped by PZT, and is  $\text{ABO}_3$ . If a notation is followed, it will be  $\text{O}(\text{Zr}(\text{Pb}_{0.89-0.91}\text{La}_{0.11-0.09})_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_3$ . It is shown.

[0035] Moreover, generally Bi system stratified compound is a formula among stratified perovskite compounds. It is expressed with  $\text{Bi}_2 \text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+3}$ . In the above-mentioned formula, m is the integer of 1-5, A is either Bi, calcium, Sr, Ba, Pb, Na, K and rare earth elements (Sc and Y are included), and B is either Ti, Ta and Nb. concrete --  $\text{Bi}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ ,  $\text{SrBi}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_9$ , and  $\text{SrBi}_2 \text{Nb}_2 \text{O}_9$  etc. -- it is mentioned. In this invention, any of these compounds may be used and these solid solutions may be used.

[0036] the perovskite mold compound with desirable using for this invention -- phase transition temperature -- 200 degrees C or more -- and the thing which has a high dielectric constant -- desirable --  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{CdHfO}_3$ ,  $\text{CdZrO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , Bi system perovskite compound, etc. -- it is -- a more desirable thing --  $\text{CdHfO}_3$  it is.

[0037] (B) As tungsten bronze die materials, the tungsten bronze die materials of Landoit-Borenstein Vol.16 publication of the collection of ferroelectric materials are desirable. Generally tungsten bronze die materials are chemical formulas  $\text{AyB}_5\text{O}_{15}$ . It is expressed. Here, A and B express a cation respectively. As for A, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Mg, calcium, Ba, Sr, Pb, K, Na, Li, Rb, Tl, Bi, rare earth, and Cd, and, as for B, it is desirable that they are one or more sorts chosen from Ti, Zr, Ta, Nb, Mo, W, Fe, and nickel.

[0038] Ratio O/B in such a tungsten bronze mold compound is not limited to 15/5. Since there are some which construct the tungsten bronze structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on the tungsten bronze material, in ratio O/B, it is usually 2.6 to about 3.4.

[0039] Specifically Nb (Ba, Pb)  $2\text{O}_6$ ,  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ , and  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ , niobic acid lead, SBN (niobic acid strontium barium),  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ , and  $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrNb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ , and  $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ , and  $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$ ,  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  and  $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$  (it R:Y and La (s)) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, and  $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , and  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  These solid solutions, such as a tungsten bronze mold oxide, etc. are desirable. etc. -- Especially, SBN [(Ba, Sr)  $\text{Nb}_2\text{O}_6$ ],  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  and  $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ , and  $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  It is desirable.

[0040] (C)  $\text{YMnO}_3$  A system material is a chemical formula  $\text{RMnO}_3$ . It can express. As for R, it is desirable that they are one or more sorts chosen from rare earth elements (Sc and Y are included).  $\text{YMnO}_3$  Ratio R/Mn in a system material is 0.8-1.2 preferably, and is 0.9-1.1 more preferably. Since it becomes possible to be able to secure insulation and to improve crystallinity by making it such a range, strong-dielectric characteristics are improvable. On the other hand, there is orientation for crystallinity to fall, in the range which has ratio R/Mn [ good ] for less than 0.8 and 1.2. Moreover, especially in the range which has ratio R/Mn [ good ] for 1.2, a ferroelectricity is not acquired, but there is orientation which becomes a usual state dielectric property, and the application to the element using polarization may become impossible. Such R/Mn is realized by controlling membrane formation conditions. In addition, R/Mn can be calculated from X-ray fluorescence analysis.

[0041]  $\text{YMnO}_3$  with desirable using for this invention The crystal structure of a system material is the thing of hexagonal system.  $\text{YMnO}_3$  That in which a system material has the crystal structure of hexagonal system, and a thing with the crystal structure of orthorhombic system exist. In order to acquire the effect of phase transition, the crystal material of hexagonal system is desirable. concrete -- a presentation -- substantial --  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{ErMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$ ,  $\text{TmMnO}_3$ , and  $\text{LuMnO}_3$  it will not be -- they are these solid solutions etc.

[0042] You may be the material which carries out phase transition twice between room temperature - thick-film formation temperature alone among the materials described above. for example,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CdHfO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$ , and  $\text{NbO}(\text{Na}, \text{K})_3$  etc. -- as the solid solution  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-PbTiO}_3$  The solid solution and  $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-PbZrO}_3$  The solid solution and  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  etc. -- it is still better also as a material which carries out 2 times or more of phase transition by considering as such mixture with the



above-mentioned material although the count of phase transition is 1 time. In addition, in order to raise a degree of sintering and to adjust phase transition temperature, an additive may be added from the purpose for controlling a dielectric constant and conductivity etc.

[0043] As thickness of the above dielectric thick films, it is 10-50 micrometers. A degree is desirable.

[0044] It is not limited but especially the formation method of a dielectric thick film is 10-50 micrometers. The method by which the film of a degree is obtained comparatively easily, for example, a sol gel process, the printing calcinating method, etc. are desirable.

[0045] When based on the printing calcinating method, the grain size of a material is arranged suitably, and it mixes with a binder, and considers as the paste of suitable viscosity. This paste is formed with screen printing on a substrate, and is dried. This green sheet is calcinated at a suitable temperature, and a thick film is obtained.

[0046] When irregularity and a hole are as large as 1 micrometers or more, as for the obtained thick-film surface, it is desirable to form polishing or a flattening layer on it, and to raise surface smoothness if needed.

[0047] The material used as a substrate can form 700 degrees C or more of EL elements by which a heat-resistant temperature thru/or 600 degrees C or more of melting points which can bear thick-film formation temperature and the formation temperature of EL fluorescence layer, and the annealing temperature of an EL element is formed especially preferably on it using a substrate 800 degrees C or more, and especially if predetermined reinforcement is maintainable, it will not be limited. Specifically, a heat-resisting-glass substrate, such as ceramic substrates, such as an alumina (aluminum  $2O_3$ ), forsterite ( $2 MgO-SiO_2$ ), a steatite ( $MgO-SiO_2$ ), a mullite ( $3aluminum2O_3$  and  $2SiO_2$ ), beryllia ( $BeO$ ), alumimium nitride ( $AlN$ ), silicon nitride ( $SiN$ ), and carbonization silicon ( $SiC+BeO$ ), and glass ceramics, can be mentioned. Each of such heat-resistant temperature is about 1000 degrees C or more. Also especially in these, an alumina substrate and crystallization glass are desirable, and when thermal conductivity is required, beryllia, alumimium nitride, carbonization silicon, etc. are desirable.

[0048] Moreover, in addition to this, metal substrates, such as titanium, such as a quartz and a thermal oxidation silicon wafer, stainless steel, Inconel, and an iron system, can also be used. When using conductive substrates, such as a metal, the structure which formed the thick film with an electrode inside on the substrate is desirable. [0049] An electrode layer (lower electrode) is formed a substrate side or in a thick film at least. Metal electrodes usually used, such as palladium, a rhodium, iridium, a rhenium, a ruthenium, platinum, a tantalum, nickel, chromium, and titanium, should just be used for the electrode layer further exposed to the bottom of the elevated temperature of heat treatment with a luminous layer as a principal component at the time of thick-film formation.

[0050] Moreover, the transparent electrode of other electrode layers (up electrode) which has translucency in a predetermined luminescence wavelength region is desirable in order to usually take out luminescence light from a substrate and the opposite side. If the substrate of a transparent electrode is transparent, since it can take out luminescence light from a substrate side, it may be used for a substrate side. In this case, especially the thing for which transparent electrodes, such as ZnO and ITO, are used is desirable. ITO is usually In  $2O_3$ . Although SnO is contained with stoichiometric composition, some amounts of O may be deflected after this. In  $2O_3$  Receiving SnO<sub>2</sub> Further 5 - 12wt% of a mixing ratio is desirable 1 - 20wt%. Moreover, the mixing ratio of ZnO to In  $2O_3$  in IZO is usually about 12-32wt%.

[0051] Moreover, an electrode layer may have silicon. This silicon electrode layer may be polycrystalline silicon (p-Si), or may be amorphous (a-Si), and may be single crystal silicon by necessity.

[0052] In addition to the silicon of a principal component, an electrode layer dopes an impurity in order to secure conductivity. The usual dopant used for the silicon semiconductor can be used for the dopant used as an impurity that what is necessary is just what can secure predetermined conductivity. B, P, As, Sb, aluminum, etc. are mentioned and, specifically, B, P, As, Sb, and aluminum are especially desirable also in these. As concentration of a dopant, about 0.001-5at% is desirable.

[0053] Although what is necessary is just to use the existing methods, such as vacuum deposition, a spatter, a CVD method, a sol gel process, and the printing calcinating method, when producing the

structure which formed the thick film with an electrode inside on the substrate especially as a method of forming an electrode layer with these materials, the same method as a dielectric thick film is desirable.

[0054] In order to give electric field efficiently to a luminous layer as resistivity with a desirable electrode layer, 1 or less ohm-cm. is especially 0.003 - 0.1 ohm-cm. Although based also on the material to form as thickness of an electrode layer, 50-2000nm is about 100-1000nm especially preferably.

[0055] As a material used for the luminous layer of inorganic EL (electroluminescence) element, SrS:Ce, n (SrS:Ce/ZnS), CaCa<sub>2</sub> S<sub>4</sub>:Ce, Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Ce, etc. can be mentioned as a material for obtaining blue luminescence of ZnS:TbOF, ZnS:Tb, etc. as a material which obtains green luminescence of ZnS, Mn/CdSSe, etc. as a material which obtains red luminescence. Moreover, SrS:Ce/ZnS:Mn etc. is known as what obtains white luminescence.

[0056] It uses for the fluorescence thin film of such an EL element in this invention. As a \*\*\*\* material with an II group-sulfur compound, an II group-III group-sulfur compound, or a rare earth sulfide The II-S system compound mainly represented by SrS Or the II-III<sub>2</sub>-S<sub>4</sub> system compound mainly represented by SrGa<sub>2</sub> S<sub>4</sub> (II=Zn) The mixed crystal or the mixed compound of combination of two or more components using rare earth sulfides, such as Cd, calcium, Mg, Be, Sr, Ba, rare earth, III=B, aluminum, Ga, In and Tl, or Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and these compounds is desirable.

[0057] The presentation ratio of these compounds has a certain amount of solid-solution limit about each element rather than takes the value strictly described above. Therefore, what is necessary is just the presentation ratio of the range.

[0058] Usually, an EL material thin film adds an emission center into a parent material. an emission center -- the existing transition metals and rare earth -- the existing amount -- what is necessary is just to add For example, rare earth, such as Ce and Eu, Cr, Fe, Co, nickel, Cu, Bi, Ag, etc. are added in a raw material in the form of a metal or a sulfide. Since additions differ with a raw material and the thin film formed, they adjust the presentation of a raw material so that a thin film may serve as the existing addition.

[0059] What is necessary is just to use the existing methods, such as vacuum deposition, a spatter, a CVD method, a sol gel process, and the printing calcinating method, as a method of forming an EL material thin film with these materials.

[0060] Especially as thickness of a luminous layer, although not restricted, if too thick, driver voltage will go up, and if too thin, luminous efficiency will fall. Although based also on a fluorescence material, specifically, 100-1000nm is about 150-700nm especially preferably.

[0061] In order to obtain the sulfide fluorescent substance thin film of high brightness, it is desirable to form the sulfide fluorescent substance of the presentation which it is going to form at a high temperature of 600 degrees C or more, or to anneal it at a high temperature of 600 degrees C or more if needed. In order to obtain especially the blue fluorescent substance of high brightness, an elevated-temperature process is effective. The dielectric thick film for inorganic EL of this invention can bear such an elevated-temperature process.

[0062] An inorganic EL element has an insulating layer between the above-mentioned electrode layer and a fluorescence thin film (luminous layer). As a component of an insulating layer, for example Silicon oxide (SiO<sub>2</sub>), silicon nitride (SiN), Tantalum oxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>), Yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>), Lead titanate (PbTiO<sub>3</sub>), PZT, a zirconia (ZrO<sub>2</sub>), silicon oxy-nitride (SiON), What is necessary is to be able to mention these multilayers, such as an alumina (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), niobic acid lead, and a PMN-PT system material, and a mixed thin film, and just to use the existing methods, such as vacuum deposition, a spatter, a CVD method, a sol gel process, and the printing calcinating method, as a method of forming an insulating layer with these materials. As thickness of the insulating layer in this case, 50-1000nm is about 100-500nm especially preferably.

[0063] Moreover, after forming an insulating layer as occasion demands, an insulating layer may be formed in a duplex using the material of further others.

[0064] Furthermore on this insulating layer, an electrode layer is formed. An electrode layer material has the already described desirable electrode material.

[0065] By such method, an EL element can be constituted using the dielectric thick film for inorganic EL of this invention. Since the property of the blue fluorescent substance which is conventionally insufficient of brightness since the elevated-temperature process of a fluorescent substance thin film becomes possible can be improved sharply, a full color EL display becomes realizable. Furthermore, it is high-density, and in this invention, since an insulating thick film without a crack is obtained, dielectric breakdown of an EL element cannot happen easily, from the usual thin film duplex discontinuous construction, it is markedly alike and increase of stability, raise in brightness, and low-battery-ization can be attained.

[0066] Without using expensive substrates, such as a quartz, if the dielectric thick film for inorganic EL of this invention is used as stated above, it is cheap and the thick film for inorganic EL which can form a large area can be offered.

[0067]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to details.

The element structure for explaining the example of the EL element of this invention to [example 1] drawing 1 is shown. The alumina substrate was used as a substrate 1. After screen-stenciling Pd electrode paste in the shape of Rhine and drying it on this substrate, it calcinated at 1200 degrees C among the atmospheric-air ambient atmosphere for 15 minutes, and the substrate with the pattern electrode 5 was obtained.

[0068] Next, the dielectric thick film 2 was formed on this substrate 1. As a raw material, cadmium carbonate, an oxidation hafnium, and sintering acid are added, and a principal component is  $\text{CdHfO}_3$ . Weighing capacity was carried out so that it might become, and temporary baking was carried out at 700 degrees C after preferential grinding with the ball mill. Again, preferential grinding was carried out with the ball mill, and grain size was adjusted the optimal. The binder of an ethyl cellulose system and alpha-TAPINE oar were added to these fine particles as a solvent, and it considered as the dielectric paste of suitable viscosity.

[0069] After having screen-stenciled the produced dielectric paste so that it might be baked thoroughly with a doctor blade and thickness might be set to 30 micrometers, and drying it on the alumina substrate 1 with a pattern electrode, it calcinated at 1100 degrees C of atmospheric-air ambient atmospheres, and the dielectric thick film 2 was obtained.

[0070] The obtained dielectric thick film did not have a reaction with a substrate, and was a crack free-lancer. The dielectric constant of this dielectric thick film was about 500, and TDA heat measurement to phase transition temperature is 710 degrees C and 590 degrees C, and phase transition was seen by two points. Eburnation was carried out with the burning temperature of 1100 degrees C, the stress of a substrate and a thick film was eased during the temperature fall to a room temperature at the phase transition temperature of 710 degrees C, and 590 degrees C, and the thick film of this invention had little residual stress in a room temperature, and has prevented generating of camber and a crack. By performing phase transition by two points shows that more effective stress relaxation happens.

[0071] As an example of a comparison, it is  $\text{BaTiO}_3$ . When the dielectric thick film was formed like the above using the material, much cracks and exfoliations occurred in the thick film.  $\text{BaTiO}_3$  Phase transition temperature is as low as about 100 degrees C at one point, stress is accumulated from the difference in the rate of a heat shrink of a substrate and a thick-film material at the time of cooling from burning temperature, and it is thought that it resulted in a crack and exfoliation.

[0072]  $\text{CdHfO}_3$  of this invention It grinds in order to carry out flattening of the surface of a dielectric thick film further, and it is 20 micrometers about thick-film thickness. It carried out. Besides, substrate temperature was made into 600 degrees C, and 0.6 micrometers (luminous layer) of  $\text{SrS:Ce}$  fluorescent substance thin films 3 were formed with EB vacuum deposition.

[0073] Furthermore,  $\text{SiN}_x$  200nm (the 2nd insulating layer) of insulating layers 4 was formed on the  $\text{SrS:Ce}$  fluorescent substance thin film by the sputtering method, the ITO oxide target was used on this, by the RF magnetron sputtering method, at the substrate temperature of 250 degrees C, the ITO transparent electrode 6 of 200nm of thickness was formed, and the EL element was completed. It is 190



cd/m<sup>2</sup> by pulling out an electrode from Pd electrode of the acquired structure, and an ITO transparent electrode, and impressing 50 microseconds [ of 1kHz pulse width ] electric field. Luminescence brightness was obtained with sufficient reappearance and dielectric breakdown was not seen by the drive it is [ drive ] 300V.

[0074] At the same structure as the [example 2] example 1, it is CdHfO<sub>3</sub>. It changes to a dielectric and is PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. PbZrO<sub>3</sub> The solid solution, and 0.95PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and 0.10PbZrO<sub>3</sub> The dielectric thick film was formed.

[0075] As a raw material, a dielectric thick film adds lead oxide, a zirconia, niobium oxide, and sintering acid, and a principal component is 0.95PbNb(s)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and 0.10PbZrO<sub>3</sub>. Weighing capacity was carried out so that it might become, and temporary baking was carried out at 700 degrees C after preferential grinding with the ball mill. Again, preferential grinding was carried out with the ball mill, and grain size was adjusted the optimal. The binder of an ethyl cellulose system and alpha-TAPINE oar were added to these fine particles as a solvent, and it considered as the dielectric paste of suitable viscosity.

[0076] After having screen-stenciled the dielectric paste produced on the alumina substrate 1 with a pattern electrode so that it might be baked thoroughly with a doctor blade and thickness might be set to 30 micrometers, and drying it, it calcinated at 1100 degrees C of atmospheric-air ambient atmospheres, and the dielectric thick film 2 was obtained.

[0077] The obtained dielectric thick film did not have a reaction with a substrate, and was a crack free-lancer. The dielectric constant of this dielectric thick film was about 500, and TDA heat measurement to phase transition temperature is 550 degrees C and 350 degrees C, and phase transition was seen by two points. Eburnation was carried out with the burning temperature of 1100 degrees C, the stress of a substrate and a thick film was eased during the temperature fall to a room temperature at the phase transition temperature of 550 degrees C, and 350 degrees C, and the thick film of this invention had little residual stress in a room temperature, and has prevented generating of camber and a crack. By performing phase transition by two points shows that more effective stress relaxation happens.

[0078] Like the example 1, it ground in order to carry out flattening of the surface of a dielectric thick film further, and a luminous layer, the 2nd insulating layer, and an electrode were formed, and the inorganic EL element was produced. By impressing 50 microseconds [ of 1kHz pulse width ] electric field to an electrode, it is 150 cds/m<sup>2</sup>. Luminescence brightness was obtained with sufficient reappearance and dielectric breakdown was not seen by the drive it is [ drive ] 300V.

[0079]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the dielectric thick film for inorganic EL of this invention solves a reaction with the substrate which was a problem in the conventional thick film, the crack of a thick film, and exfoliation, and the thick-film structure which can bear a high process temperature demanded during fluorescent substance thin film formation can be realized so that clearly. In case the EL element using such the thick-film structure is excellent in a luminescence property and forms a multicolor EL element and a full color EL element especially, it does not have dielectric breakdown, and can manufacture an EL element with sufficient reappearance, and its practical value is large.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline cross section of the EL element structure which is the example of this invention.

[Drawing 2] It is the outline cross section of other EL element structures which are the examples of this invention.

[Drawing 3] It is the outline cross section of the conventional double insulating-layer mold EL element structure.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 1st Insulating Layer (Dielectric Layer)
- 3 Fluorescent Substance Thin Film (Luminous Layer)
- 4 2nd Insulating Layer (Dielectric Layer)
- 5 Lower Electrode
- 6 Up Electrode (Transparent Electrode)

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

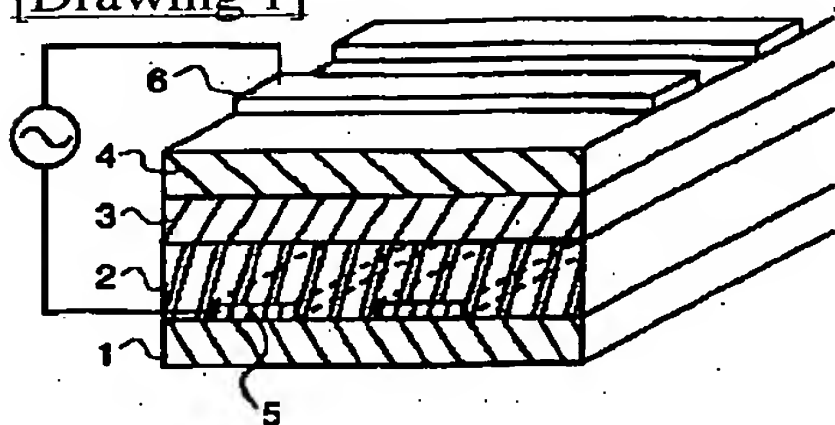
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

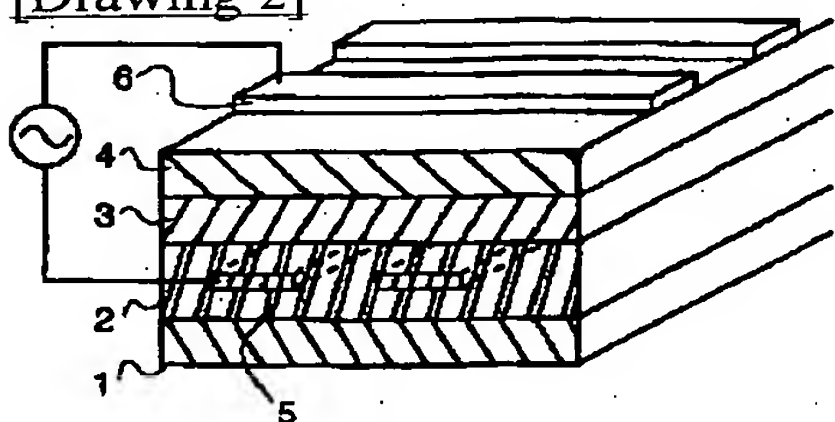
DRAWINGS

---

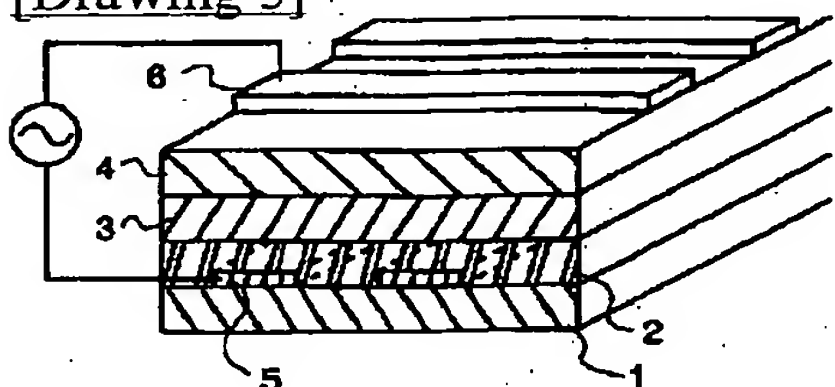
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

9/10

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196185

(P2001-196185A)

(43) 公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テラト (参考)

H05B 33/22

H05B 33/22

Z

3K007

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願2000-6815(P2000-6815)

(22) 出願日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB04 AB06 AB15 AB18

CA02 CB01 DA02 DA05 DB01

DB02 DC02 DC03 EC01 EC02

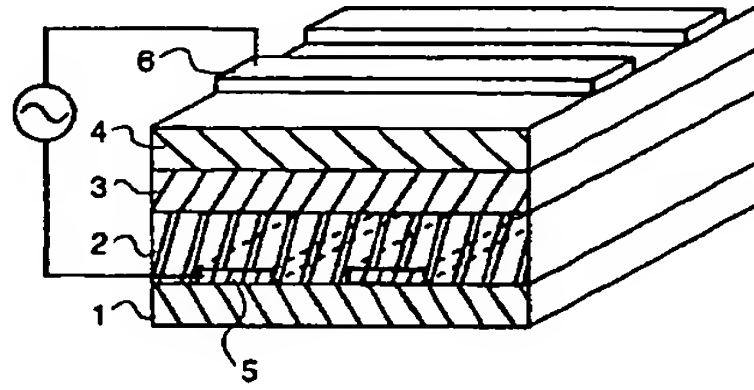
EC04 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 無機EL用誘電体厚膜および無機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 石英など高価な基板を用いることなく、安価で大面積の形成が可能な無機EL用誘電体厚膜および無機EL素子を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、前記誘電体厚膜の材料が室温～厚膜形成温度の間で2点以上の相転移点を有する誘電体材料である構成の無機EL用誘電体厚膜およびこれを用いた無機EL素子とした。



FPC3-0179  
-0000-12  
03.10.28  
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、

前記誘電体厚膜の材料が室温～厚膜形成温度の間で2点以上の相転移点を有する誘電体材料である無機EL用誘電体厚膜。

【請求項2】 前記相転移点同士の温度差が少なくとも10℃以上である請求項1の無機EL用誘電体厚膜。

【請求項3】 前記相転移点のうち一方の相転移点の温度が200～700℃の間である請求項1または2の無機EL用誘電体厚膜。

【請求項4】 請求項1～3いずれかの無機EL用誘電体厚膜を有する無機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機EL用誘電体厚膜に関するものであり、特に、基板上に形成された厚膜誘電体がクラックや剥離などがなくEL素子として用いると絶縁破壊などが無く安定した発光素子として機能することが可能な無機EL用誘電体厚膜および無機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガニ添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは図3に示すような薄膜の絶縁層2、4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図3において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Sm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。

【0005】これらの課題を解決するための、高純度、

高品質の硫化物蛍光体薄膜の製造方法の1つとして、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を600℃以上の高い温度で形成する方法や600℃以上の高い温度でアニールする方法がある。

【0006】しかしこのような方法で硫化物蛍光体薄膜を製造した場合、基板としては高温に耐える基板である必要がある。したがって、液晶ディスプレイ、PDPなどで用いられている青板ガラスを用いることができない。そこで、基板として石英を用いて青色の発光素子が研究されている。しかし、石英基板は高価でありディスプレイなど大面積で用いる用途や、量産品には適さない。

【0007】また、特開平7-50197号公報には、セラミックス基板を用いることが記されている。さらに絶縁層に厚膜を用いると通常の薄膜2重絶縁構造より格段に安定性が増し、高輝度化、低電圧化が図れることが記されている。厚膜絶縁層を用いて、EL2重絶縁構造で発光させるためには、誘電率の大きな材料を用いる必要がある。厚膜では10μmから50μm程度と薄膜の絶縁膜より100倍から5000倍の膜厚で用いる。EL素子は通常200V程度の交流駆動を行い発光を得ている。薄膜絶縁層に比べ厚膜絶縁層は、高電圧での絶縁耐圧が非常に高いことが、最大のメリットである。

【0008】ここで、例えば、基板として、アルミナ基板を用い、ニオブ酸鉛系のペーストを用いて、スクリーン印刷し、900℃で焼結させて、厚膜を得る方法について検討してみる。

【0009】鉛系厚膜は一般に低温焼成が可能であり緻密な厚膜を得やすい。しかし、一方、基板との反応性が高く、基板の種類、焼成条件を詳細に選ばなくては、実現できない。基板として、アルミナを用いた場合、900℃程度でPbを含む材料が反応する。緻密化するには、高温の焼結温度が必要で、かつ基板と反応させないためには低温が必要という、相容れない条件が存在し、現状、基板との反応を抑えるために、十分高温の焼結温度を用いることができず、厚膜の密度を上げることができない。

【0010】2重絶縁構造のELにおいて、厚膜絶縁層に100V程度の高電圧が印加されるため、密度の上がっていない緻密化の不十分な厚膜では、絶縁破壊を起こし、EL素子の構成が不可能になる。また、厚膜の緻密化が不十分であると厚膜表面に凹凸ができ、表面を研磨したとしても研磨面にポアが露出し凹凸は避けられない。厚膜の上には、5000Å程度の蛍光体薄膜が形成されるが、厚膜に凹凸があると、蛍光体薄膜が均一に形成されず、蛍光体薄膜が絶縁破壊を起こし、やはりEL素子の構成が不可能になる。

【0011】基板上に絶縁膜を600℃以上の高温において形成する場合、薄膜においては、J. A. P. 76 (12)、45、7833 (1994)やA. P. L.



L59(20)、11,2524(1991)に述べられているように、膜面内に非常に大きな2次元応力が発生することが指摘されている。応力発生的主要原因は、下地である基板とその上に形成する材料の物性の違い、特に熱膨張係数差による。厚膜の場合も全く同じで、基板であるアルミナの熱膨張係数は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と一般に厚膜誘電体材料に対して著しく小さいので、高温での厚膜形成後、室温までの冷却過程で、厚膜中に引っ張り応力が残り、厚膜中のクラック、剥離、基板のそりが発生してしまう。

【0012】以上述べたように、EL素子用の厚膜絶縁層では、厚膜の密度を上げることと、厚膜の応力を減少させることが必要である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、石英など高価な基板を用いることなく、安価で大面積の形成が可能な無機EL用誘電体厚膜および無機EL素子を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板上に形成された無機EL用の誘電体厚膜であって、前記誘電体厚膜の材料が室温～厚膜形成温度の間で2点以上の相転移点を有する誘電体材料である無機EL用誘電体厚膜。

(2) 前記相転移点同士の温度差が少なくとも $10^{\circ}\text{C}$ 以上である上記(1)の無機EL用誘電体厚膜。

(3) 前記相転移点のうち一方の相転移点の温度が $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の間である上記(1)または(2)の無機EL用誘電体厚膜。

(4) 上記(1)～(3)いずれかの無機EL用誘電体厚膜を有する無機EL素子。

【0015】

【作用】本発明の無機EL用誘電体厚膜は、高温で焼結形成する。高温で厚膜焼結形成するには、基板と厚膜との反応を最小限にしなければならない。さらに、基板と厚膜材料とは、熱収縮係数が異なるため、焼結形成温度から室温まで冷却する過程で厚膜の面内に二次元引っ張り応力が発生する。温度差があればあるほどこの応力は大きくなる。この応力はGPaオーダーにも達し、もはや基板上の厚膜が維持できなくなる。すなわち、クラック、剥離、そりが生じてしまう。高温での焼結、厚膜形成を行うため、より激しいクラック、剥離、そりが生じる。したがって、基板上の厚膜形態を保つためには、基板との反応を防止し、かつ冷却過程での何らかの応力緩和を行わなくてはならない。

【0016】そこで、本発明では、厚膜材料として焼結形成温度から室温までの間に2回以上相転移がある材料を用いる。相転移点では、厚膜材料の結晶系が変化するため、相転移点で厚膜の二次元面内に応力が入っている

場合、それを緩和するように結晶転移、変形し、その温度での応力がほぼゼロになる。したがって、焼結形成温度から室温までの間に2回以上相転移がある材料では、室温に冷却したときの残留応力が大幅に減少し、クラック、剥離、そりの発生を防止することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の無機EL用誘電体厚膜は、2重絶縁層型EL素子に用いる誘電体厚膜であって、焼結形成温度から室温までの間に2回以上相転移がある材料を用いる。このように相転移点を2つ以上有することにより、効果的な応力緩和を行うことができる。

【0018】この誘電体厚膜は、少なくとも、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造、例えば、図1、2に示すような構造を有するものである。基板、電極、厚膜のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0019】図1、2は本発明の無機EL素子の構造を示す一部断面斜視図である。図1において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に厚膜の第1の絶縁層(誘電体層)2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層(誘電体層)4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0020】図2は、図1における下部電極5を第1の絶縁層中に形成した例を示した図である。その他の構成は図1と同様であり、同一構成要素には同一符号を付して説明を省略する。図1の構成とするか、図2の構成とするかは、構成膜の形成プロセスや、要求される特性などに応じて適宜決めればよい。

【0021】第1の絶縁層となる誘電体厚膜は、相転移点が2箇所以上であり、かつ相転移温度が室温から誘電体厚膜の焼結温度の間であり、特にいずれかの相転移点が $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の間、最も好ましくは室温と焼結温度との中間点である材料を用いる。ここで、誘電体の焼結温度は、通常 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 程度である。

【0022】いずれかの相転移点が $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の間にある場合、他の相転移点の温度は室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の間にあることが好ましい。2つの相転移点を有する場合、2つの相転移点同士の温度差は、好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以上、特に $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の間にあることが好ましい。相転移点が3点以上である場合には、少なくとも2つの相転移点が上記の条件を満たしていればよい。

【0023】相転移温度が室温～厚膜誘電体の焼結温度、特に $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の間である材料は、具体的には、例えば以下の酸化物材料および以下の材料の2種類

以上の混合物が好適である。

【0024】(A) ペロブスカイト型材料： $\text{PbTiO}_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛、 $\text{PZT}$ （ジルコンチタン酸鉛）、 $\text{PLZT}$ （ジルコンチタン酸ランタン鉛）等の $\text{Pb}$ 系ペロブスカイト化合物、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{NaTaO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{CdZrO}_3$ 、 $\text{CdHfO}_3$ 、 $\text{SrSnO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}$ 系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、さらには金属元素を3種以上含有する複合ペロブスカイト化合物、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0025】(B) タングステンブロンズ型材料：ニオブ酸鉛、 $\text{SBN}$ （ニオブ酸ストロンチウムバリウム）、 $\text{PBN}$ （ニオブ酸鉛バリウム）、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ 、 $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{AgNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$ 、 $\text{Bi}_3\text{Nd}_{17}\text{O}_{47}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ （ $\text{R}:\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ）、 $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{TlNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 等のタングステンブロンズ型酸化物など。

【0026】(C)  $\text{YMnO}_3$ 系材料：希土類元素（ $\text{Sc}$ および $\text{Y}$ を含む）と $\text{Mn}$ と $\text{O}$ とを含み、六方晶系 $\text{YMnO}_3$ 構造をもつ酸化物など。例えば、 $\text{YMnO}_3$ 、 $\text{HoMnO}_3$ 等。

【0027】これらの多くは、相転移点を室温以上に持ち、強誘電体である。以下、これらの材料について説明する。

【0028】(A) ペロブスカイト型材料のうち、 $\text{BaTiO}_3$ や $\text{Sr}$ 系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 $\text{ABO}_3$ で表される。ここで、 $\text{A}$ および $\text{B}$ は各々陽イオンを表す。 $\text{A}$ は $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{La}$ および $\text{Cd}$ から選ばれた1種以上であることが好ましく、 $\text{B}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ta}$ および $\text{Nb}$ から選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0029】こうしたペロブスカイト型化合物における比率 $\text{A}/\text{B}$ は、好ましくは0.8～1.3であり、より好ましくは0.9～1.2である。

【0030】 $\text{A}/\text{B}$ をこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、 $\text{A}/\text{B}$ が0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、また $\text{A}/\text{B}$ が1.3をこえると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。

【0031】このような $\text{A}/\text{B}$ は、成膜条件を制御する

ことによって実現する。また、 $\text{ABO}_3$ における $\text{O}$ の比率は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 $\text{ABO}_x$ において、 $x$ の値は、通常、2.7～3.3程度である。なお、 $\text{A}/\text{B}$ は、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0032】本発明で用いる $\text{ABO}_3$ 型のペロブスカイト化合物としては、 $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 、 $\text{A}_x\text{BO}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}'_{0.67}\text{B}''_{0.33})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}'_{0.33}\text{B}''_{0.67})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{+3}\text{B}_{0.5}^{+5})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{+2}\text{B}_{0.5}^{+6})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{+1}\text{B}_{0.5}^{+7})\text{O}_3$ 、 $\text{A}^{3+}(\text{B}_{0.5}^{+2}\text{B}_{0.5}^{+4})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.25}^{+1}\text{B}_{0.75}^{+5})\text{O}_3$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{+3}\text{B}_{0.5}^{+4})\text{O}_{2.75}$ 、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}^{+2}\text{B}_{0.5}^{+5})\text{O}_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0033】具体的には、 $\text{PZT}$ 、 $\text{PLZT}$ 等の $\text{Pb}$ 系ペロブスカイト化合物、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{NaTaO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{CdHfO}_3$ 、 $\text{CdZrO}_3$ 、 $\text{SrSnO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}$ 系ペロブスカイト化合物などおよびこれらの固溶体等である。

【0034】なお、上記 $\text{PZT}$ は、 $\text{PbZrO}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ 系の固溶体である。また、上記 $\text{PLZT}$ は、 $\text{PZT}$ に $\text{La}$ がドーピングされた化合物であり、 $\text{ABO}_3$ の表記に従えば、 $(\text{Pb}_{0.89}\sim 0.91\text{La}_{0.11}\sim 0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ で示される。

【0035】また、層状ペロブスカイト化合物のうち $\text{Bi}$ 系層状化合物は、一般に式 $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ で表わされる。上記式において、 $m$ は1～5の整数、 $\text{A}$ は、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ および希土類元素（ $\text{Sc}$ および $\text{Y}$ を含む）のいずれかであり、 $\text{B}$ は、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ および $\text{Nb}$ のいずれかである。具体的には、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0036】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、相転移温度が200℃以上でかつ誘電率が高いものが好ましく $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{CdHfO}_3$ 、 $\text{CdZrO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}$ 系ペロブスカイト化合物などであり、より好ましいものは $\text{CdHfO}_3$ である。

【0037】(B) タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borenstein Vol. 16記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。タングステンブロンズ型材料は、一般に化学式 $\text{A}_x\text{B}_5\text{O}_{15}$ で表される。ここで、 $\text{A}$ および $\text{B}$ は各々陽イオンを表す。 $\text{A}$ は



Mg、Ca、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、Rb、Tl、Bi、希土類およびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、Ta、Nb、Mo、W、FeおよびNiから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0038】こうしたタングステンブロンズ型化合物における比率O/Bは、15/5に限定されるものではない。タングステンブロンズ材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したタングステンブロンズ構造を組むものがあるので、比率O/Bにおいては、通常、2.6~3.4程度である。

【0039】具体的には、 $(Ba, Pb)Nb_2O_6$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $PbTa_2O_6$ 、 $PbNb_4O_{11}$ 、 $PbNb_2O_6$ 、ニオブ酸鉛、SBN（ニオブ酸ストロンチウムバリウム）、 $Ba_2KNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2AgNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2RbNb_5O_{15}$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 、 $Sr_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2KNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2RbNb_5O_{15}$ 、 $Ba_3Nb_{10}O_{28}$ 、 $Bi_3Nd_{17}O_{47}$ 、 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 、 $K_2RNb_5O_{15}$ （R: Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho）、 $K_2BiNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2TlNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2KNb_5O_{15}$ 等のタングステンブロンズ型酸化物などおよびこれらの固溶体等が好ましく、特に、SBN〔 $(Ba, Sr)Nb_2O_6$ 〕や $Ba_2KNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Ba_2AgNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2LiNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2KNb_5O_{15}$ が好ましい。

【0040】(C)  $YMnO_3$ 系材料は、化学式 $RMnO_3$ で表せる。Rは希土類元素（ScおよびYを含む）から選ばれた1種以上であることが好ましい。 $YMnO_3$ 系材料における比率R/Mnは、好ましくは0.8~1.2であり、より好ましくは0.9~1.1である。このような範囲にすることにより、絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することができる。これに対し、比率R/Mnが0.8未満、1.2をこえる範囲では、結晶性が低下する傾向がある。また特に、比率R/Mnが1.2をこえる範囲では、強誘電性が得られず、常誘電的特性になる傾向があり、分極を利用した素子への応用が不可能になってくることがある。このようなR/Mnは、成膜条件を制御することによって実現する。なお、R/Mnは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0041】本発明に用いることが好ましい $YMnO_3$ 系材料は、結晶構造が六方晶系のものである。 $YMnO_3$ 系材料は、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものとが存在する。相転移の効果を得るためには、六方晶系の結晶材料が好ましい。具体的には、組成が実質的に $YMnO_3$ 、 $HoMnO_3$ 、 $ErM$

$nO_3$ 、 $YbMnO_3$ 、 $TmMnO_3$ 、 $LuMnO_3$ であるものか、これらの固溶体などである。

【0042】以上述べた材料のうち、単体で室温~厚膜形成温度の間に2回相転移する材料であってもよい。たとえば、 $SrZrO_3$ 、 $CdHfO_3$ 、 $PbHfO_3$ 、

(Na, K) $NbO_3$ など、固溶体としては、 $PbNb_2O_6$ と $PbTiO_3$ の固溶体、 $PbNb_2O_6$ と $PbZrO_3$ の固溶体、 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ など、さらに上記材料では、相転移の回数は1回であるが、これらの混合物とすることにより2回以上の相転移をする材料としてもよい。なお、焼結性を向上させるため、相転移温度を調整するため、誘電率、導電性を制御するためなどの目的から添加物を加えてもよい。

【0043】以上のような誘電体厚膜の膜厚としては、10~50 $\mu m$ 程度が好ましい。

【0044】誘電体厚膜の形成方法は、特に限定されず、10~50 $\mu m$ 程度の膜が比較的容易に得られる方法、たとえばゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0045】印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0046】得られた厚膜表面は、凹凸や穴が1 $\mu m$ 以上と大きい場合、必要に応じ、研磨または、平坦化層をその上に形成して、平坦性を向上させることが好ましい。

【0047】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、およびEL蛍光層の形成温度、EL素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が600℃以上、好ましくは700℃以上、特に800℃以上の基板を用い、その上に形成されるEL素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ( $Al_2O_3$ )、フォルステライト( $2MgO \cdot SiO_2$ )、ステアタイト( $MgO \cdot SiO_2$ )、ムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(SiN)、炭化シリコン(SiC+BeO)等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも1000℃程度以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0048】また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【0049】電極層（下部電極）は、少なくとも基板側

または厚膜内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0050】また、他の電極層（上部電極）は、通常基板と反対側から発光光を取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため、基板側に用いてもよい。この場合、ZnO、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常 $\text{In}_2\text{O}_3$ とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでの $\text{In}_2\text{O}_3$ に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0051】また、電極層は、シリコンを有するものでもよい。このシリコン電極層は、多結晶シリコン（p-Si）であっても、アモルファス（a-Si）であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0052】電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

【0053】これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ソルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0054】電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは50～2000nm、特に100～1000nm程度である。

【0055】無機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、ZnS、Mn/CdSSe等、緑色発光を得る材料として、ZnS:TbOF、ZnS:Tb等、青色発光を得るための材料として、SrS:Ce、(SrS:Ce/ZnS)<sub>n</sub>、CaCa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce、Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>6</sub>:Ce等を挙げることができる。また、白色発光を得るものとして、SrS:Ce/ZnS:Mn等が知られている。

【0056】本発明では、このようなEL素子の蛍光薄

膜に用いれる材料として、II族-硫黄化合物、II族-II族-硫黄化合物または希土類硫化物とは、主にSrSに代表されるII-S系化合物または、主にSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>に代表されるII-III<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>系化合物（II=Zn、Cd、Ca、Mg、Be、Sr、Ba、希土類、III=B、Al、Ga、In、Tl）または、Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などの希土類硫化物、およびこれらの化合物を用いた複数成分の組み合わせの混晶または混合化合物が好ましい。

【0057】これらの化合物の組成比は厳密に上記した値をとるのではなく、それぞれの元素に関してある程度の固溶限を有している。従って、その範囲の組成比であればよい。

【0058】通常、EL蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、Ce、Euなどの希土類、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Bi、Agなどを金属または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるように原料の組成を調整する。

【0059】これらの材料でEL蛍光体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ソルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。

【0060】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～1000nm、特に150～700nm程度である。

【0061】高輝度の硫化物蛍光体薄膜を得るために、必要に応じて、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を600℃以上の高い温度で形成したり、600℃以上の高い温度でアニールすることが好ましい。特に高輝度の青色蛍光体を得るためには、高温プロセスが有効である。本発明の無機EL用誘電体厚膜はこのような高温プロセスに耐えることができる。

【0062】無機EL素子は、上記電極層と蛍光薄膜（発光層）との間に、絶縁層を有する。絶縁層の構成材料としては、例えば酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）、窒化シリコン（SiN）、酸化タンタル（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO<sub>3</sub>）、酸化イットリウム（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、チタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）、チタン酸鉛（PbTiO<sub>3</sub>）、PZT、ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）、シリコンオキシナイトライド（SiON）、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができる。これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ソルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは50～1000nm、特に100～500nm程度である。

【0063】また、必要により絶縁層を形成した後、さ



らに他の材料を用いて絶縁層を2重に形成してもよい。

【0064】さらにこの絶縁層上には、電極層が形成される。電極層材料はすでに述べた電極材料が好ましい。

【0065】このような方法により、本発明の無機EL用誘電体厚膜を用い、EL素子を構成することができる。蛍光体薄膜の高温プロセスが可能になるため、従来輝度が不足していた青色蛍光体の特性を大幅に向上できるため、フルカラーのELディスプレイが実現可能となる。さらに、本発明では、高密度でクラックの無い絶縁厚膜が得られるので、EL素子の絶縁破壊が起こりにくく、通常の薄膜2重絶縁構造より格段に安定性が増し、高輝度化、低電圧化が図れる。

【0066】以上述べたように、本発明の無機EL用誘電体厚膜を用いると、石英など高価な基板を用いることなく、安価で大面積の形成が可能な無機EL用厚膜を提供することができる。

【0067】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】図1に本発明のEL素子の実施例を説明するための素子構造を示す。基板1としてアルミナ基板を用いた。この基板上にPd電極ペーストをライン状に、スクリーン印刷し、乾燥させた後、大気雰囲気中1200℃で15分焼成し、パターン電極5付基板を得た。

【0068】次に、この基板1上に誘電体厚膜2を形成した。原料として、炭酸カドミウムおよび酸化ハフニウムおよび焼結助剤を添加し、主成分がCdHfO<sub>3</sub>となるように秤量し、ボールミルで混合粉碎後、700℃で仮焼きした。再び、ボールミルで混合粉碎して、粒度を最適に調整した。この粉体に、エチルセルロース系のバインダーとα-タピネオールを溶剤として加え、適当な粘度の誘電体ペーストとした。

【0069】パターン電極付アルミナ基板1上に、作製した誘電体ペーストをドクターブレードにより焼き上がり膜厚が30μmになるようにスクリーン印刷し、乾燥させた後、大気雰囲気1100℃で焼成し、誘電体厚膜2を得た。

【0070】得られた誘電体厚膜は、基板との反応がなく、クラックフリーであった。この誘電体厚膜の誘電率は、約500であり、また、TDA熱測定から相転移温度は、710℃および590℃であり、2点で相転移が見られた。本発明の厚膜は、焼成温度1100℃で緻密化し、室温までの降温中、相転移温度710℃および590℃で基板と厚膜の応力が緩和され、室温での残留応力が少なく、そり、クラックの発生が防止できた。相転移が2点で行われることにより、より効果的な応力緩和が起こることがわかる。

【0071】比較例として、BaTiO<sub>3</sub>材料を用いて上記同様に誘電体厚膜を形成したところ、厚膜には、クラックおよび剥離が多数発生した。BaTiO<sub>3</sub>は相転

移温度が1点で100℃程度と低く、焼成温度からの冷却時に基板と厚膜材料の熱収縮率の違いから応力が蓄積し、クラック、剥離に至ったものと考えられる。

【0072】本発明のCdHfO<sub>3</sub>誘電体厚膜の表面をさらに平坦化するため研磨を行い、厚膜膜厚を20μmにした。この上に、基板温度を600℃とし、EB蒸着法によりSrS:Ce蛍光体薄膜(発光層)3を0.6μm形成した。

【0073】さらに、SiNx絶縁層(第2の絶縁層)4をスパッタリング法によりSrS:Ce蛍光体薄膜上に200nm形成し、この上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極6を形成し、EL素子を完成した。得られた構造のPd電極、ITO透明電極から電極を引き出し、1kHzのパルス幅50μsの電界を印加することにより、190cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が再現良く得られ300Vのドライブで絶縁破壊は見られなかった。

【0074】【実施例2】実施例1と同様な構造で、CdHfO<sub>3</sub>誘電体にかえて、PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とPbZrO<sub>3</sub>の固溶体、0.95PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>・0.10PbZrO<sub>3</sub>誘電体厚膜を形成した。

【0075】誘電体厚膜は原料として、酸化鉛、ジルコニアおよび酸化ニオブおよび焼結助剤を添加し、主成分が0.95PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>・0.10PbZrO<sub>3</sub>となるように秤量し、ボールミルで混合粉碎後、700℃で仮焼きした。再び、ボールミルで混合粉碎して、粒度を最適に調整した。この粉体に、エチルセルロース系のバインダーとα-タピネオールを溶剤として加え、適当な粘度の誘電体ペーストとした。

【0076】パターン電極付アルミナ基板1上に作製した誘電体ペーストをドクターブレードにより焼き上がり膜厚が30μmになるようにスクリーン印刷し、乾燥させた後、大気雰囲気1100℃で焼成し、誘電体厚膜2を得た。

【0077】得られた誘電体厚膜は、基板との反応がなく、クラックフリーであった。この誘電体厚膜の誘電率は、約500であり、また、TDA熱測定から相転移温度は、550℃および350℃であり、2点で相転移が見られた。本発明の厚膜は、焼成温度1100℃で緻密化し、室温までの降温中、相転移温度550℃および350℃で基板と厚膜の応力が緩和され、室温での残留応力が少なく、そり、クラックの発生が防止できた。相転移が2点で行われることにより、より効果的な応力緩和が起こることがわかる。

【0078】実施例1と同様に、誘電体厚膜の表面をさらに平坦化するため研磨を行い、発光層、第2の絶縁層、電極を形成して無機EL素子を作製した。電極に1kHzのパルス幅50μsの電界を印加することにより、150cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が再現良く得られ300Vのド

ライブで絶縁破壊は見られなかった。

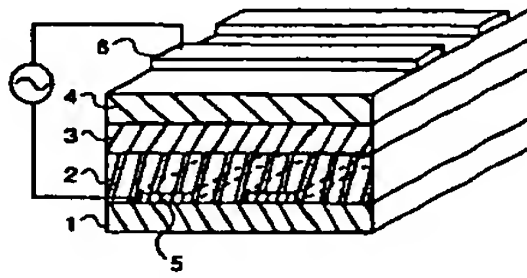
【0079】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明の無機EL用誘電体厚膜は、従来の厚膜での問題であった基板との反応、厚膜のクラック、剥離を解決し、蛍光体薄膜形成中に要求される高いプロセス温度に耐えうる厚膜構造体を実現できる。このような厚膜構造体を用いたEL素子は、発光特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、絶縁破壊が全くなく、再現良くEL素子を製造することができ、実用的価値が大きい。

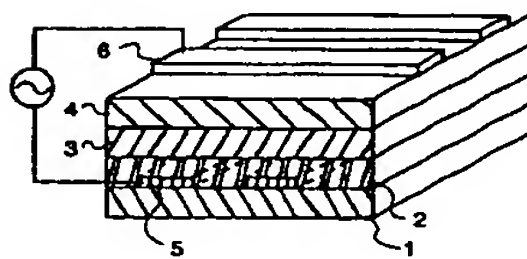
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例であるEL素子構造の概略断面

【図1】



【図3】



図である。

【図2】本発明の実施例である他のEL素子構造の概略断面図である。

【図3】従来の2重絶縁層型EL素子構造の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1の絶縁層（誘電体層）
- 3 蛍光体薄膜（発光層）
- 4 第2の絶縁層（誘電体層）
- 5 下部電極
- 6 上部電極（透明電極）

【図2】

